I.

Die Anlauffarben auf Eisen-Kohlenstofflegierungen und auf den Eisenmischkristallen: Fe–Ni; Fe–V; Fe–Al

II.

Die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit der Perlitbildung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen

---

Vorgelegt von

Gustav Siebel

aus Freudenberg, Kreis Siegen

1925 :: Verlag von Leopold Voss :: Leipzig

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1925

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 690

Meinem Onkel

KARL STILL

in Dankbarkeit

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0251

I. Teil.

Die Anlauffarben auf Eisen-Kohlenstofflegierungen und auf den Eisenmischkristallen: Fe-Ni; Fe-V; Fe-Al.

Die Einwirkung von Luft bei erhöhter Temperatur auf Eisen und seine Mischkristallreihen hat sowohl wissenschaftliches als auch technisches Interesse. Durch mischkristallbildende Zusätze zu Eisen kann die Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens, die zuerst mit der Bildung von Anlauffarben beginnt, sehr herabgedrückt und das Eisen selbst bei erhöhter Temperatur viel widerstandsfähiger gemacht werden. Die Anlaufgeschwindigkeit des Eisens und seiner Mischkristallreihen ist vom Standpunkte der chemischen Kinetik aus zu behandeln.[1]) Bei Eisen und seinen Legierungen ist die Oxydationsgeschwindigkeit in trockener Luft unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Partialdruck des Sauerstoffs.[2]) Gerade aus diesem Grunde kann die Anlaufgeschwindigkeit besonders leicht und sicher verfolgt werden.

1. Die Anlauffarben auf Eisen-Kohlenstofflegierungen.

Bekanntlich haben die einzelnen Strukturbestandteile der Eisen-Kohlenstofflegierungen verschiedene Anlaufgeschwindigkeit, daher läßt sich durch Herstellung von Anlauffarben auf der polierten Metalloberfläche das Feingefüge einer solchen Legierung sichtbar machen, wie es die von Goerens veröffentlichten Bilder[3]) angelaufener Eisenkohlenstofflegierungen in natürlichen Farben so schön zeigen.

Der Anlauf auf primärem Zementit.

Um das Verhalten des Zementits bei der Einwirkung von Luft zu untersuchen, wurden aus einem weißen Roheisen mit der Zu-

[1]) G. Tammann und W. Köster, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 196.

[2]) G. Tammann u. F. Schröder, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **128** (1923), 185.

[3]) P. Goerens, Einführung in die Metallogr., 2. Aufl. (Halle a. S., W. Knapp, 1915), Tafel I, Fig. 3.

sammensetzung: 4,08% C, 0,1% Si, 0,012% P, 0,12% Mn, 0,01% Cu, kleine Plättchen hergestellt. Das Gefüge bestand fast aus reinem Ledeburit, und der Anlauf einzelner Zementitlamellen von der Größe 0,02—0,04 mm konnte bei 50facher Vergrößerung im Öfchen[1]) gut beobachtet werden. Die den Anlauffarben äquivalenten Luftschichtdicken in $\mu\mu = 1 \cdot 10^{-6}$ mm sind in Abhängigkeit vom log der Zeit (t in Min.) in Fig. 1 dargestellt. Auf den Ordinaten sind außerdem die entsprechenden Anlauffarben angegeben. Dividiert man in die Dicken der Luftschichten den Brechungsexponenten der oxydischen Anlaufschicht, so erhält man die Dicken dieser Schicht. Die bei

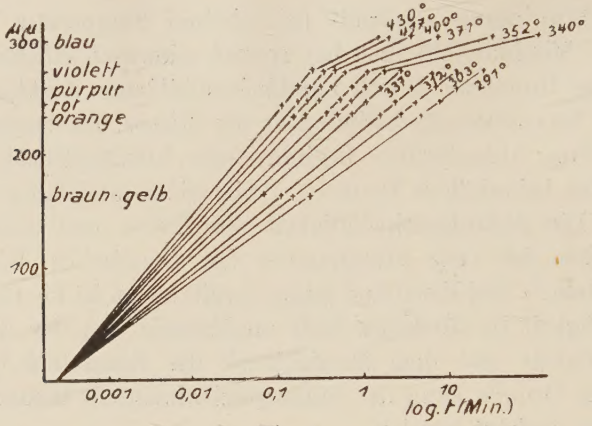

Fig. 1.
Der Anlauf von primärem Zementit.

unveränderlicher Temperatur beobachteten Dicken ändern sich auf zwei Geraden mit dem log der Zeit, und bei verschiedenen Temperaturen schneiden sich die beiden Geraden bei 272 $\mu\mu$, dem Violett zweiter Ordnung. Bei dieser Dicke tritt eine Verlangsamung der Verdickungsgeschwindigkeit bei allen Temperaturen ein. Die lineare Abhängigkeit der Dicken vom log der Zeit wird bis 272 $\mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke durch das bekannte Exponentialgesetz:

$$t = a \cdot e^{b\,y} - a$$ wiedergegeben.

In dieser Gleichung ist y die Dicke der Oxydschicht und a ist eine von der Temperatur unabhängige Konstante. b gibt den Schwächungskoeffizienten der Sauerstoffkonzentration in den aufeinanderfolgenden Anlaufschichten an. Er ist ebenfalls von der Sauerstoffkonzentration

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **128** (1923), 180.

und dem Druck unabhängig und nimmt mit steigender Temperatur nach dem bekannten Exponentialgesetz

$$\log b_T = \log b_{T_0} - c\,(T - T_0) \log e \quad \text{ab.}$$

Fig. 2 stellt die Abhängigkeit des $\log b$ von der Temperatur für primären Zementit in zwei Geraden dar, die sich bei 340° schneiden. Zum Vergleich ist $\log b$ in Abhängigkeit von der Temperatur auch für Eisen[1]) eingezeichnet. Die logarithmischen Geraden des Eisens und Zementits konvergieren nach tieferen Temperaturen und schneiden sich bei 263°. Bei dieser Temperatur ist also der Schwächungskoeffizient der Oxydschicht über dem Zementit gleich dem der Oxydschicht auf dem Eisen und hat den Wert 5,09. Die Gleichung für b des primären Zementits lautet von 0 — 340°

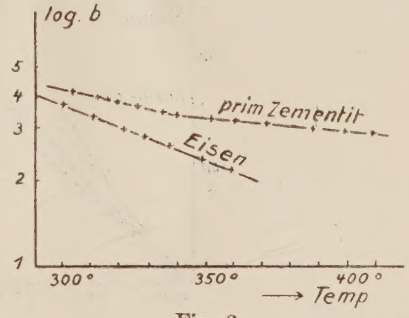

Fig. 2.
Änderung des Schwächungskoeffizienten mit der Temperatur bei primären Zementit.

$$\log b = \log 18{,}82 - 0{,}00497\,(T - 273) \cdot \log e$$

und oberhalb 340°:

$$\log b = \log 3{,}49 - 0{,}00299\,[T - (273 + 340)] \log e\,.$$

Der Anlauf von Perlit.

Der Zementit ist im Perlit in sehr feiner Verteilung vorhanden. Sein Flächenanteil beträgt im perlitischen Stahl mit der Zusammensetzung: 0,92% C, 0,45% Mn, 0,05% Si, 0,017% P, 0,08% Ni nur 14% der Gesamtoberfläche, und daher entsteht bei makroskopischer Beobachtung eine Mischfarbe aus der Anlauffarbe des Eisens und des Zementits. Infolge der geringeren Anlaufgeschwindigkeit des Zementits werden die Anlaufisothermen des Perlits niedriger liegen als die des Eisens, was auch in der Tat beobachtet wurde und in Fig. 3 durch die entsprechenden Isothermen für Eisen (Fe) und Perlit (P) zum Ausdruck kommt. Die b-Werte für Perlit werden unterhalb 306° durch die Gleichung wiedergegeben:

$$\log b = \log 3{,}73 - 0{,}00242\,[T - (273 + 261)] \log e\,.$$

[1]) G. Tammann und F. Schröder, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **128** (1923), 186.

und oberhalb 306° durch die Gleichung:

$$\log b = \log 3{,}36 - 0{,}00595\,[T - (273 + 306)]\log e\ .$$

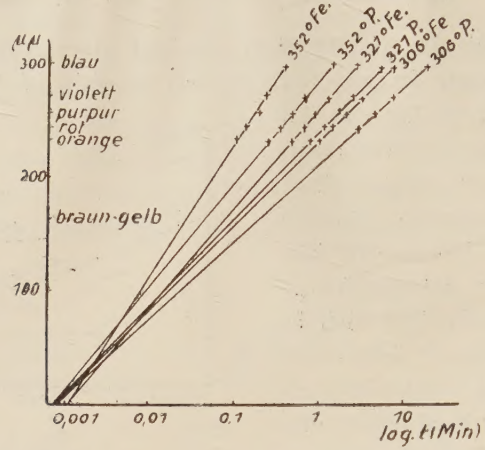

Fig. 3.
Anlauf von Perlit.

Der Anlauf von perlitischem Zementit.

Der Anlauf von perlitischem Zementit konnte wegen seiner feinen Verteilung im Ferrit nicht in der üblichen Weise beobachtet werden, sondern das Perlitplättchen wurde nach bestimmten Zeiten aus dem Öfchen herausgenommen, in Quecksilber abgeschreckt und durchs Mikroskop wurde der Zeitpunkt festgestellt, bei dem der perlitische Zementit 300 $\mu\mu$, also das Blau zweiter Ordnung, erreicht hatte. Durch Wiederholung der Beobachtungen gelang es, den Zeitpunkt festzustellen, in dem die Blaufärbung des Zementits erreicht wurde. Der blauangelaufene Zementit hebt sich sehr schön von der metallisch glänzenden Umgebung, dem Ferrit, ab, der während dieser Anlaufzeit schon die ganze Farbenskala der ersten und zweiten Ordnung durchlaufen hat. Fig. 4 stellt die Abhängigkeit der Zeit von der Temperatur dar für die Bildung einer Oxydschicht, die einer Luftschichtdicke von 300 $\mu\mu$ äquivalent ist. Zum Vergleich ist die Temperaturzeitkurve für primären Zementit eingezeichnet. Hieraus ersieht man, daß der primäre Zementit und der perlitische Zementit sich ganz verschieden gegenüber der Einwirkung von Luft verhalten, und zwar läuft der perlitische Zementit etwa zweimal so schnell an als der primäre Zementit. Trägt man den log der Zeit t,

in der das Blau zweiter Ordnung erreicht wird, in Abhängigkeit vom log der Temperatur auf, so erhält man sowohl für den perlitischen als auch den primären Zementit zwei sich bei 366—367° schneidende Gerade (Fig. 5.).

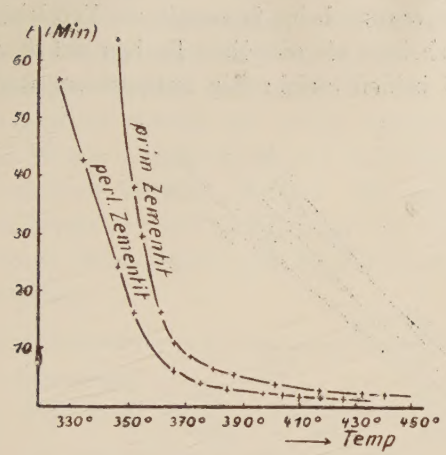

Fig. 4.
Oxydbildung bei primärem und perlitischem Zementit.

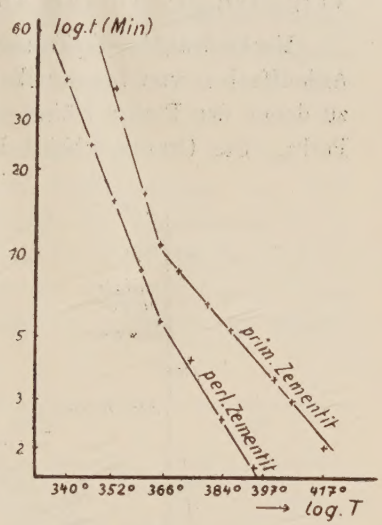

Fig. 5.
Blaufärbung von perlitischem und primärem Zementit.

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch eine ebene und eine gekrümmte Schicht müssen sich voneinander unterscheiden, gleichgültig welches Gesetz die Diffusion regelt. Denn der Diffusionsstrom wird in der Richtung senkrecht zur Fläche der betreffenden Schicht umgekehrt proportional dem Quadrat des Krümmungsradius der betreffenden Fläche sein. Es wird also unter sonst gleichen Umständen durch eine stark gekrümmte, konvexe Schicht mehr Sauerstoff an die Oberfläche des Metalles gelangen als durch eine schwach gekrümmte. Außerdem werden die Gase CO oder CO_2, die bei der Oxydation des Zementits entstehen, und von einer konvex gekrümmten Oberfläche durch eine sie bedeckende Schicht gleicher Dicke abströmen, an der Oberfläche dieser Schicht eine geringere Konzentration haben als an der Fläche des Metalles. Dieser Unterschied wird bei einer ebenen Schichtdicke nicht vorhanden sein. Aus beiden Gründen wird die Sauerstoffmenge, die durch eine gekrümmte Anlaufschicht an das Metall gelangt, größer sein als die Sauerstoffmenge, welche durch eine ebene Schicht derselben Dicke unter sonst gleichen

Umständen an das Metall gelangt. Es wird daher der perlitische Zementit mit gekrümmter Oberfläche schneller anlaufen als der primäre Zementit mit ebener Oberfläche.

Vergleich des Anlaufs von primärem Zementit und Perlit.

Merkwürdig ist die Tatsache, daß die makroskopisch beobachteten Anlauffarben von braungelb bis orange beim Zementit im Vergleich zu denen des Perlits früher erscheinen als dieselben Farben auf dem Perlit. Das Orange scheint bei beiden gleichzeitig aufzutreten, und

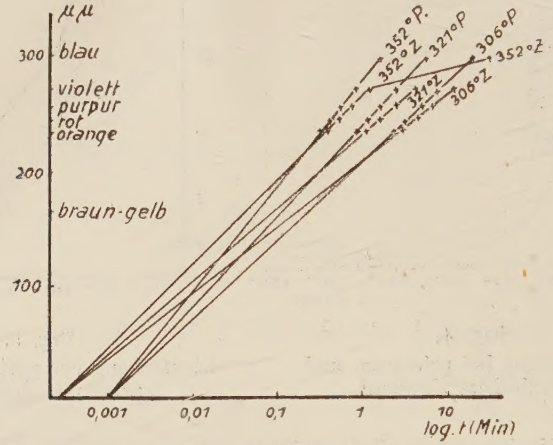

Fig. 6.
Anlaufisothermen.

die Anlauffarben von rot bis blau erscheinen auf dem primären Zementit später als auf dem Perlit. Diese Erscheinung trat immer wieder auf; auch die Bilder von GOERENS[1]) zeigen dies deutlich. In Fig. 6 sind einige Anlaufisothermen eingetragen, und der Schnittpunkt der entsprechenden logarithmischen Geraden für Perlit (*P*) und primären Zementit (*Z*) liegt bei allen Temperaturen zwischen 210 und 220 $\mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke. Daß der primäre Zementit anfangs schneller anläuft als Perlit, kann darauf zurückgeführt werden, daß die glatte Oberfläche des Zementits viel reiner ist als die höckerige des Perlits und daß daher auf der rauhen Oberfläche Partikel des Schleifmittels vorhanden sind, durch die der Anlauf verzögert wird. Zu Beginn der sichtbaren Verfärbung kann daher die Dicke der Anlaufschicht auf dem primären Zementit

[1]) l. c.

größer sein als auf dem Perlit, auf dem die Dicke derselben an verschiedenen Stellen auch bei reiner Oberfläche eine recht verschiedene ist.

Der Anlauf von Troostit.

Bekanntlich geht der Martensit beim Erhitzen auf 200° in Troostit über. Da die Anlauffarben unter 200° sich außerordentlich langsam bilden, ist es schwierig, den Anlauf bei Temperaturen unter 200° zu verfolgen, und daher konnte der Anlauf von Martensit nicht beobachtet werden, wohl aber der von Troostit. Zur Herstellung des Troostites wurden die zuvor untersuchten Perlitplättchen von 950° in Wasser abgeschreckt und dann im Öfchen auf verschiedene Temperaturen bis 300° erwärmt. Wie man aus Tabelle 1 ersieht, sind die Anlaufzeiten des Troostits in der Regel ein wenig größer als beim Perlit, doch liegt dieser Unterschied teilweise innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 1.

Luftschichtdicke in $\mu\mu$	250°		260°		277°	
	Perlit	Troostit	Perlit	Troostit	Perlit	Troostit
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
235	15,00	14,00	5,00	4,76	3,83	3,90
245	25,00	24,00	7,00	7,00	5,90	6,00
257	41,00	39,00	11,50	12,10	9,00	9,20
272	75,00	79,00	20,00	21,30	13,00	13,30
300			52,00	54,00	37,00	39,00

Bei der Deutung dieser Resultate ist nicht zu vergessen, daß die Geschwindigkeit der Verdickung nur bestimmt wird durch die Menge Sauerstoff, die durch die Flächeneinheit der Anlaufschicht diffundierend zu dem Metall gelangt, und daß die Oxydationsgeschwindigkeit des darunterliegenden Metalles so groß ist, daß sie überhaupt nicht in Betracht kommt. Wenn die oxydische Anlaufschicht über dem Ferrit und Zementit dieselbe ist, so wäre zu erwarten, daß ein Unterschied im Anlauf beider nicht auftreten sollte. Nun bildet sich aber bei der Oxydation des Zementits außer der oxydischen Anlaufschicht CO oder CO_2, die entgegengesetzt dem Sauerstoff in die Luft diffundieren. Dadurch muß die Diffusion des Sauerstoffs behindert werden und die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschicht verzögert werden. Und zwar wird diese Verzögerung um so größer sein, je höher die Temperatur ist, da mit steigender Verdickungsgeschwindigkeit die gegen den Sauerstoff diffundierende Menge Kohlensäure zunimmt.

2. Die Anlauffarben auf Eisen-Nickelstählen.

Zur Herstellung der Eisen-Nickellegierungen wurden aus Elektrolyteisen und Nickel eine ganze Reihe von Legierungen von je 20 g in Probierröhren (Haldenwanger) zusammengeschmolzen. Aus dem ungleichmäßigen Anlauf der aus diesen Legierungen hergestellten Walzstreifen ergab sich, daß die Mischkristalle noch nicht homogen waren. Daher wurden diese Plättchen bei 1420° im Wasserstoffstrom so lange geglüht, bis die polierten Plättchen beim Anlauf homogene Anlauffarben zeigten. Bei den eisenreichen Mischkristallen

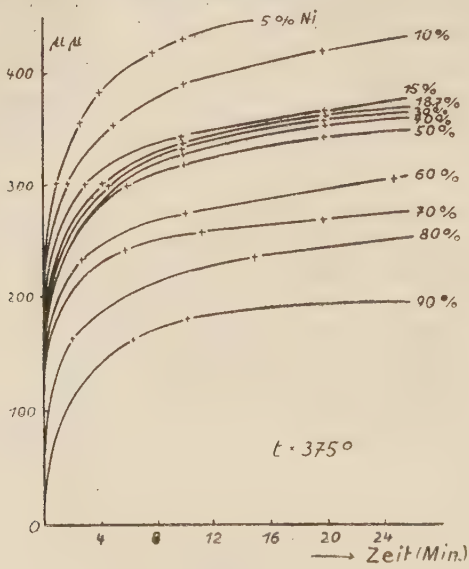

Fig. 7.
Anlauf von Eisen-Nickellegierungen bei 375°.

von 0–20% Ni war die Homogenisierung schon nach einer Glühdauer von 3—4 Stunden erreicht, bei den Legierungen von 20 bis 90% Ni erst nach 8 Stunden.

In Fig. 7 sind die den Anlauffarben äquivalenten Luftschichtdicken in Abhängigkeit von der Zeit für eine Reihe von Eisen-Nickellegierungen von 0—100% Ni bei einer Temperatur von 375° dargestellt. Die diesen Kurven entsprechenden logarithmischen Geraden haben verschiedene Neigung, aber überschneiden sich in dem beobachteten Gebiet von 0–550 $\mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke nicht. Solche Anlaufisothermen wurden außerdem für die eisenreichen Mischkristalle von 0—30% Ni bei 300° und 317° und

für die nickelreichen Mischkristalle von 40—90% Ni bei 463° und 516° bestimmt. Trägt man die *b*-Werte, die den Schwächungs-

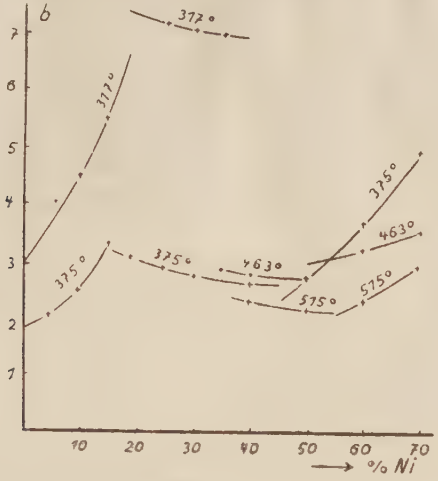

Fig. 8.
Änderung des Schwächungskoeffizienten mit dem Nickelgehalt.

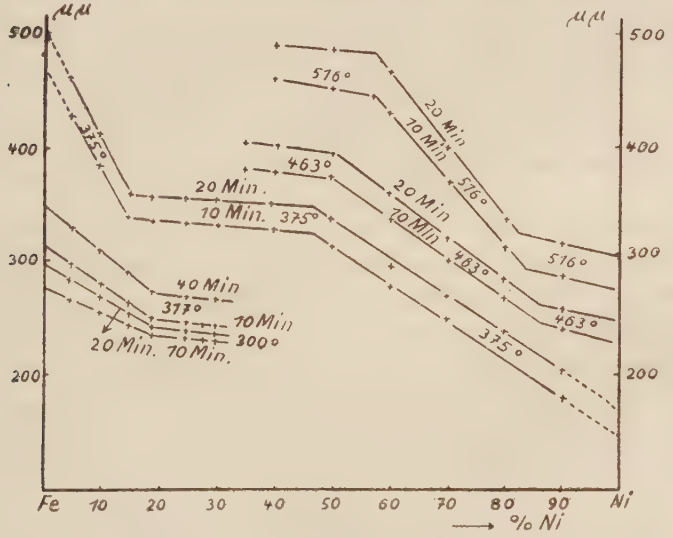

Fig. 9.
Änderung der Dicken der Anlaufschicht mit dem Nickelgehalt.

koeffizienten der Sauerstoffkonzentration in den Anlaufschichten angeben, in Abhängigkeit vom Nickelgehalt auf, so sieht man, daß *b* in den verschiedenen Mischkristallreihen sich nach verschiedenen

Gesetzen mit dem Nickelgehalt ändert (Fig. 8). Es ist zu erwarten, daß an der Grenze zweier Mischkristallreihen, z. B. an der der α- und γ-Mischkristalle der b-Wert sich sprungweise ändert. Diese Änderung liegt aber innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung.

Anstatt die b-Werte in Abhängigkeit vom Nickelgehalt aufzutragen, kann man auch die Dicken der Anlaufschichten für die Anlaufzeiten von 10 und 20 Minuten in Abhängigkeit vom Nickelgehalt darstellen (Fig. 9). Die den Anlauffarben äquivalenten Luftschichtdicken sind für Nickel und Eisen aus der bekannten Anlaufgleichung berechnet,

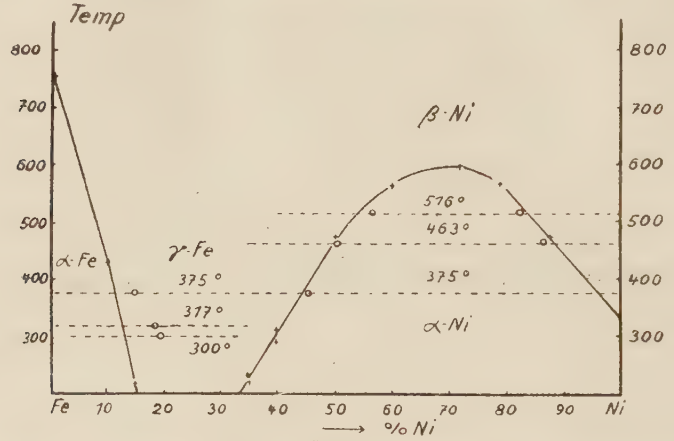

Fig. 10.

Eisen-Nickeldiagramm und Dickenänderung der Anlaufschicht vom Nickelgehalt.

da Eisen bei 375° zu schnell und Nickel zu langsam anläuft. Man sieht, daß die Dicken nach diesen Anlaufzeiten sich linear innerhalb der Grenzen einer Mischkristallreihe ändern. Trägt man die Temperaturen und die Nickelgehalte, die den Schnittpunkten der Geraden entsprechen, in das Zustandsdiagramm[1]) für Eisen-Nickel ein (Fig. 10), so sieht man, daß die Nickelgehalte, innerhalb deren die Anlaufdicken sich linear mit dem Nickelgehalt ändern, mit den Grenzen der Zustandsfelder der α-, β- und γ-Mischkristalle zusammenfallen. Innerhalb des Zustandsfeldes der α-nickelreichen Mischkristalle verläuft die Gerade, wenn sie die Abhängigkeit der Dicken für 10 oder 20 Minuten bei 516° angibt, von 57%—83% Ni, während das Zustandsfeld der magnetisierbaren α-Ni-Mischkristalle für diese Temperatur von 55—84,5% Ni sich erstreckt. Die Differenzen von 2 und 1,5% Ni

[1]) Tammann und Guertler, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 211.

liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Innerhalb der Fehlergrenzen liegen auch diese Unterschiede im Zustandsfeld des α-Nickels bei den Temperaturen 463° und 375°. Bei 375° ist das Ende der Dickengeraden in Abhängigkeit vom Nickelgehalt nicht bestimmt worden. Die Grenzen zwischen den γ- und α-eisenreichen Mischkristallreihen bei 375°, 317° und 300° liegen nach der Änderung der Anlaufschicht mit dem Nickelgehalt bei einem um 3—5% höheren Nickelgehalt, als die Bestimmung der Grenzen auf Grund der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit ergeben hat.

Die Deutung der Abhängigkeit der Anlauffarben der Eisen-Nickellegierungen von ihrer Zusammensetzung.

Die Untersuchung der Anlaufgeschwindigkeit von Metallen hat zu dem Ergebnis geführt, daß die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschicht nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch die Anlaufschicht bedingt wird. Die an die Oberfläche gelangende Menge des Sauerstoffs verbindet sich sofort mit dem Metall. Die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschicht hat durchaus nichts mit der Oxydationsgeschwindigkeit des Metalls zu tun. Diese ist im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit außerordentlich groß. Wenn beim Anlauf eines Mischkristalls die beiden Komponenten oxydationsfähig sind, so hat man zu erwarten, daß beide Metalle, auch wenn die Anlauftemperatur des einen bedeutend höher liegt, wie beim Nickel bei 450° und beim Eisen bei 260°, doch Oxyde bilden, die miteinander als Mischkristall die metallische Oberfläche bedecken. Die Durchlässigkeit dieser Anlaufschicht für Sauerstoff bestimmt allein die Dickenzunahme. Dementsprechend sollte man erwarten, daß bei derselben Temperatur der *b*-Wert sich kontinuierlich mit dem Nickelgehalt ändern wird. Das ist aber, wie Fig. 8 zeigt, nicht der Fall, sondern beim Übergang aus dem ferromagnetischen in den nicht ferromagnetischen Mischkristall ändert sich der Differenzenquotient der *b*-Werte mit dem Nickelgehalt diskontinuierlich. Allerdings ist die Änderung der *b*-Werte selbst nicht bei allen beobachteten Temperaturen deutlich diskontinuierlich und auch nicht die der Dicken der Anlaufschichten in Abhängigkeit vom Nickelgehalt. Jedenfalls ändern sich die Differenzenquotienten der *b*-Werte und die der Dicken der Anlaufschicht in Abhängigkeit vom Nickelgehalt nach einem Gesetz, das für jede Mischkristallreihe ein anderes ist. Das oxydische Reaktionsprodukt, das die Anlaufschicht bildet, hat also eine Durchlässigkeit für Sauerstoff, die vorausbestimmt

wird durch die Natur des Mischkristalls, aus dem sie sich gebildet hat. Die Anlaufschicht erinnert sich gewissermaßen ihres Ursprungs.

Die Ferritkörner eines durch schwaches Ätzen von ihrem Schleifstaub befreiten Weicheisenstückes zeigen verschiedene Anlauffarben.[1]) In noch viel höherem Grade hängen die Dicken der Anlaufschichten bei den β- und γ-Mischkristallen des Messings von der Orientierung der Schnittebene ab.[2]) Daraus folgt, daß die kristallographische Orientierung der Anlaufschicht durch die der Kristallflächen bestimmt wird, auf der sie entsteht, und daß in verschiedenen Richtungen der Anlaufschichten die Diffusionsgeschwindigkeit des den Anlauf bewirkenden Stoffes eine recht verschiedene sein kann. In diesen Fällen wird die Orientierung der Anlaufschicht durch die des Kristalles bestimmt. Bei den Eisen-Nickellegierungen trat dieser Orientierungseffekt nicht bei allen Mischkristallen deutlich hervor, da vor dem Anlauf der Schleifstaub nicht entfernt wurde, um eine einheitliche Anlauffarbe zu beobachten. Um so deutlicher tritt hier der Einfluß der Natur des Zustandes des Mischkristalls hervor, auf dem die Anlauffarbe entsteht. Wenn die Orientierung und damit die Durchlässigkeit der Anlaufschicht für Sauerstoff durch die Orientierung der Schnittebene des Kristalls bestimmt wird, so ist erst recht zu erwarten, daß das Raumgitter des Kristalls, auf dem die Anlauffarbe entsteht, von Einfluß auf ihre Struktur sein wird. Das Raumgitter des α-Eisens und des an ihm reichen Mischkristalls ist das raumzentrierte. Dagegen ist das Raumgitter des α-Nickels und des α-Nickelmischkristalls das flächenzentrierte. Es ist also nicht zu erwarten, daß zwischen dem α-Eisen und dem α-Nickel eine lückenlose Mischkristallreihe besteht. Darauf weisen auch die früheren Bestimmungen der Umwandlungskurven hin, die den Verlust des Ferromagnetismus beschreiben. Man hat bekanntlich zwischen den Kurven der nicht reversiblen Umwandlung der eisenreichen Mischkristalle und der reversiblen Umwandlung der nickelreichen Mischkristalle zu unterscheiden. Dem γ-Eisen wie dem β-Nickel kommen flächenzentrierte Gitter zu, und daher ist zwischen diesen beiden Formen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen möglich. Daß dies wirklich zutrifft, darauf weist das Zustandsdiagramm hin. Die Änderung der b-Werte und die der Dicken der Anlaufschichten ändern sich also diskontinuierlich mit wachsendem Nickelgehalt beim Über-

[1]) P. Goerens, l. c., Tafel I, Bild 1.

[2]) G. Tammann und W. Köster, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 222.

gang des raumzentrierten α-Eisengitters in das flächenzentrierte Gitter des γ-Eisens und β-Nickels, ferner beim Übergang aus dem flächenzentrierten γ-Eisen-β-Nickelmischkristall in den flächenzentrierten α-Nickel-Eisenmischkristall und schließlich noch einmal beim Übergang aus dem α-Nickel-Eisenmischkristall in den ebenfalls flächenzentrierten β-Nickeleisenmischkristall.

3. Die Anlauffarben auf Eisen-Vanadinlegierungen.

Das aluminothermisch hergestellte Vanadin zeigt einen merklichen Anlauf von 470° an, es läuft etwas langsamer an als Nickel und zeigt noch leuchtendere Anlauffarben als Nickel, die bis 600 $\mu\mu$

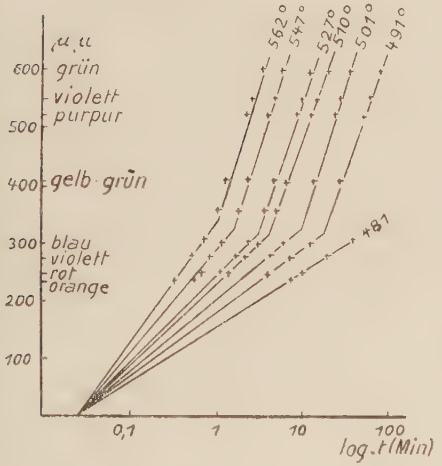

Fig. 11.
Anlauf des Vanadins.

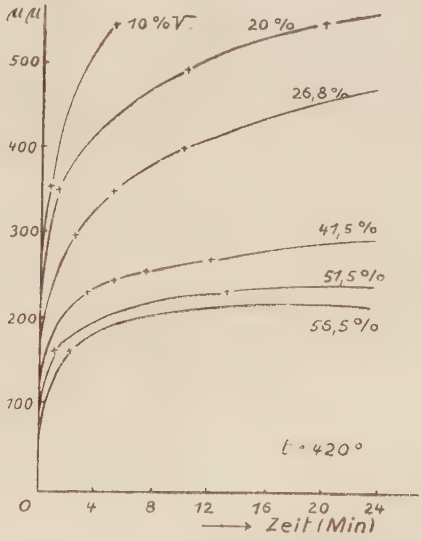

Fig. 12.
Zeitdickenkurven von Eisen-Vanadinmischkristallen.

äquivalenter Luftschichtdicke dem Grün dritter Ordnung gut zu beobachten sind, worauf sich die Oberfläche mit einer dunkelgrünen Oxydschicht bedeckt, die bald grauschwarz wird. Der Anlauf vollzieht sich auf zwei zwischen 300 und 350 $\mu\mu$ sich schneidenden logarithmischen Geraden, wie Fig. 11 zeigt, von denen die ersten sich in einem Punkt der Zeitachse bei 0,0254 Minuten schneiden, während die zweiten einander fast parallel verlaufen. Eine ähnliche Erscheinung[1]) wurde schon beim Kupfer beobachtet.

[1]) G. Tammann und F. Schröder, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 128 (1923), 199.

Der Grund dieser Erscheinung kann in einer Änderung der Durchlässigkeit der Oxydschicht oder in einer Änderung der von ihr adsorbierten Sauerstoffschicht gesucht werden.

Die Abhängigkeit des log b für die ersten logarithmischen Geraden von der Temperatur wird durch zwei sich bei 510° schneidende Geraden dargestellt. Die entsprechende Gleichung für b lautet unterhalb 510°:

$$\log b_T = \log 3{,}635 \cdot 10^3 - 0{,}01524\,(T - 273) \cdot \log e$$

und oberhalb 510°:

$$\log b_T = \log 1{,}58 - 0{,}00555\,[T - (T + 510)] \cdot \log e\ ,$$

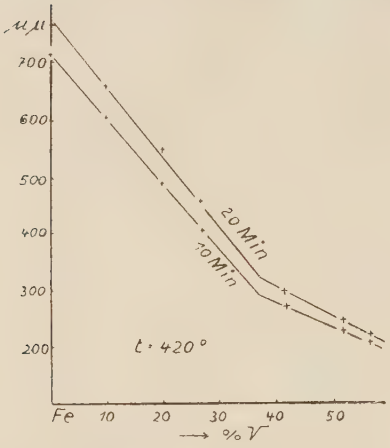

Fig. 13.
Oxydschichtendenäquivalente Luftschichtdicken in Abhängigkeit vom Vanadingehalt.

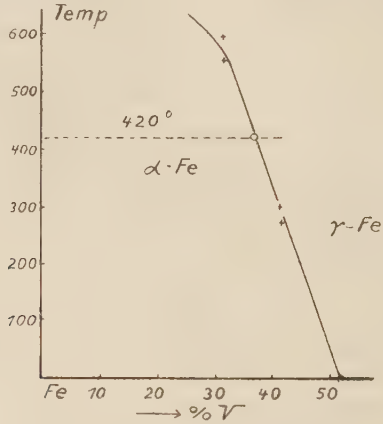

Fig. 14.
Grenze der Magnetisierbarkeit in Eisen-Vanadinmischkristallen.

Fig. 12 zeigt die Zeitdickenkurven für eine Reihe von Mischkristallen von 0—56,5% Vanadin bei 420°. Die aus den Zeitdickenkurven entnommenen Oxydschichtdicken in äquivalenten Luftschichtdicken nach den Anlaufzeiten von 10 und 20 Minuten sind in Fig. 13 in Abhängigkeit vom Vanadingehalt graphisch dargestellt. Wir haben hier ähnliche Verhältnisse wie bei Eisen-Nickel, daß sich nämlich die Dicken nach diesen Anlaufzeiten linear innerhalb gewisser Mischkristallreihen ändern. Um zu prüfen, ob der Schnittpunkt der beiden Geraden bei dem Vanadingehalt liegt, bis zu dem die Reihe der α-Eisenmischkristalle reicht und bei dem der γ-Eisenmischkristall bei höherem Vanadingehalt beginnt, wurde für die Legierungen mit 31,5% und 41,5% Vanadin der Verlust der Magnetisierbarkeit mit steigender Temperatur bestimmt. Die eisenreichen Mischkristalle

sind bei gewöhnlicher Temperatur bis ungefähr 51,5% Vanadin ferromagnetisch. Der Verlust des Ferromagnetismus liegt bei der Legierung mit 41,5% Vanadin zwischen 270° und 300° und bei der mit 31,5% Vanadin zwischen 550° und 600° (Fig. 14). Trägt man die Temperatur und den Vanadingehalt des Schnittpunktes der beiden Dickengeraden in dies Zustandsdiagramm ein, so fällt der Schnittpunkt dieser beiden Geraden bei 420° auf die $t - x$-Kurve des Verlustes und der Wiederkehr des Ferromagnetismus. Man sieht, daß auch hier das Raumgitter, auf dem die Anlauffarbe entsteht, von Einfluß auf die Struktur und damit die Durchlässigkeit der Oxydschicht für Sauerstoff ist, die aus den Oxyden der beiden oxydationsfähigen Komponenten gebildet wird. Es ändert sich der Differenzenquotient der Dicken der Anlaufschichten mit wachsendem Vanadingehalt beim Übergang des raumzentrierten α-Eisengitters in das flächenzentrierte Gitter des γ-Eisens.

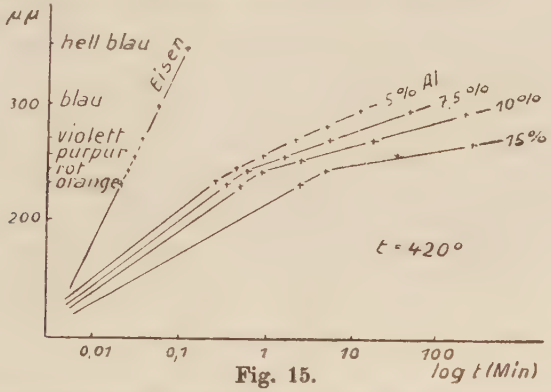

Fig. 15.

Oxydschichten äquivalente Luftschichtdicken von Eisen-Aluminiumlegierungen.

4. Die Anlauffarben auf Eisen-Aluminiumlegierungen.

Bekanntlich zeigt Aluminium keine Anlauffarben, was wahrscheinlich dadurch bedingt ist, daß die entstehende Oxydschicht schon bei geringer Dicke für Sauerstoff fast undurchlässig ist. Für eine Reihe von Mischkristallen von 0—30% Al wurden bei verschiedenen Temperaturen Anlaufisothermen bestimmt; Fig. 15 zeigt die den Oxydschichten äquivalenten Luftschichtdicken in Abhängigkeit vom log der Zeit, t, bei 420°. Man sieht, daß von der Schichtdicke 245 $\mu\mu$, dem Rot erster Ordnung, die Oxydationsgeschwindigkeit eine Verzögerung erfährt, die mit steigendem Aluminiumgehalt zunimmt. Die Anlauffarben der Legierungen von 10% Al an waren sehr matt und von einer Schichtdicke von 272 $\mu\mu$ an, dem Violett

zweiter Ordnung, zeigten sich oft an vielen Stellen kleine Flecke mit höherer Farbe, die sich allmählich über die ganze Oberfläche ausdehnten. Die braungelbe Anlauffarbe, die einer Luftschichtdicke von 164 $\mu\mu$ äquivalent ist, zeigte sich auf der Legierung mit 20% Al nach 5 Minuten, auf der mit 25% Al nach 10 Minuten und auf der mit 30% Al nach 30 bis 40 Minuten, während die Anlauffarben höherer Ordnung nicht mehr beobachtet wurden, da sie bei zu großen Zeiten liegen. Je mehr Aluminium also in der Legierung vorhanden ist, um so größer ist die Schutzwirkung der gebildeten Oxydschicht, und beim Vergleich einer Anlaufisotherme des Eisens mit denen der Eisen-Aluminiumlegierungen sieht man, daß die Zusätze von Aluminium die Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens in hohem Maße verringern.

Zusammenfassung.

1. Der Anlauf von primärem Zementit geht langsamer als beim Eisen vor sich und vollzieht sich bei einer konstant gehaltenen Temperatur auf zwei logarithmischen Geraden, die sich bei 272 $\mu\mu$ dem Violett zweiter Ordnung schneiden, indem von dieser Oxydschichtdicke eine starke Verlangsamung der Verdickungsgeschwindigkeit eintritt.

2. Der perlitische Zementit läuft etwa doppelt so schnell an, als der primäre Zementit, was durch die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit der beiden sonst identischen Zementitarten bedingt ist.

3. Es wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß die ersten Anlauffarben bis zum Orange erster Ordnung auf dem primären Zementit mit glatter Oberfläche früher erschienen als auf dem Perlit mit rauher Oberfläche, und daß von etwa 220 $\mu\mu$ an der primäre Zementit wieder langsamer anläuft als der Perlit.

4. Es konnte kein wesentlicher Unterschied im Anlauf von Perlit und Troostit festgestellt werden, denn die Anlaufzeiten waren innerhalb der Fehlergrenzen für beide gleich.

5. Für eine ganze Reihe homogener Eisen-Nickellegierungen wurden bei den Temperaturen 300°, 317°, 375°, 463° und 516° Anlaufisothermen aufgenommen.

6. Die b-Werte dieser Anlaufisothermen und die Dickengeraden nach 10 und 20 Minuten ändern sich innerhalb der Zustandsfelder nach verschiedenen Gesetzen mit dem Nickelgehalt.

7. Die Schnittpunkte der Dickengeraden fallen innerhalb der Fehlergrenzen mit den magnetometrisch festgelegten Umwandlungskurven der Wiederkehr des Magnetismus zusammen.

8. Auch bei den Eisen-Vanadinlegierungen ändern sich die b-Werte und die Dicken innerhalb der Zustandsfelder nach verschiedenen Gesetzen.

9. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens wird durch Zusätze von Aluminium stark erniedrigt und dadurch die Widerstandsfähigkeit des Eisens bei hohen Temperaturen außerordentlich erhöht.

II. Teil.

Die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit der Perlitbildung.

Gore[1]) beobachtete, daß ein hellglühender Stahldraht bei seiner Abkühlung sich anfänglich verkürzt, dann verlängert und sich schließlich wieder verkürzt. Diese Erscheinung untersuchte Barret[2]) und machte dabei auch die Beobachtung, daß der Draht während der Verlängerung aufleuchtete. Diese Beobachtung ist später von Heim[3]) bestätigt worden. Das Wiederaufleuchten eines sich abkühlenden Stahldrahtes ist, wie man jetzt weiß, verursacht durch die Wärme, welche bei der Umwandlung des γ-Mischkristalles in Perlit frei wird. Diese Umwandlung tritt unter gewissen Umständen erst nach einer Unterkühlung ein, und zwar etwas über 600°, also bei einer Temperatur, bei welcher der Stahldraht dunkelrot glüht. Da die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit eine recht erhebliche ist, so genügt die in einem perlitischen Stahldraht während kurzer Zeit freiwerdende Umwandlungswärme von 15,9 WE/g Perlit bei einer spezifischen Wärme von ungefähr 0,155, um die Temperatur um 103° zu erhöhen. Bei der Umwandlung von γ- in β-Eisen, die bei 906° eintritt, wird eine viel geringere Wärmemenge frei, etwa 6,7 WE/g. Bei einer spezifischen Wärme von 0,1665 beträgt die Temperaturerhöhung nur 40°. Da das Auge durch die helle Gelbglut stark geblendet wird, so konnte das Aufglühen eines reinen Eisendrahtes infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme bei der γ-β-Umwandlung nicht beobachtet werden. Dagegen konnte die Ausscheidung von α-Eisen aus den γ-Mischkristallen von Stahldrähten mit 0,64% C und 0,46% C als ein vom kälteren Ende des Drahtes schnell sich fortpflanzendes schwaches Aufglühen deutlich gesehen werden. Bei der Ausscheidung von 1 g α-Eisen aus dem γ-Mischkritall wird nach Meuthen[4]) die recht beträchtliche Wärme-

[1]) *Proc. Roy. Soc. London* **17** (1869), 260.
[2]) *Philosophical Magazine*, 4. Serie, **46** (1873), 472.
[3]) Dissertation, Gießen 1884.
[4]) *Ferrum* **10** (1913), S. 17.

menge von 14,1 WE/g frei. Es ist also möglich, die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit des γ-Mischkristalls mit 0,95% C in Perlit in besonders günstigen Fällen zu messen und auch die der Ausscheidung von α-Eisen aus dem an ihm gesättigten Mischkristall zu schätzen.

Die Messung der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit bei der Perlitbildung.

Die zu untersuchenden Drähte wurden an zwei dickeren Kupferdrähten befestigt, in ein Glasrohr von 50 cm Länge und 5 cm Durchmesser gebracht und durch ein Gewicht, das über eine Rolle lief, gespannt. Das Glasrohr war mit Stopfen geschlossen, so daß durch dasselbe entweder ein Wasserstoffstrom geleitet werden konnte oder der Druck der Luft erheblich erniedrigt werden konnte. Auf dem Glasrohr waren zwei Marken im Abstand von 5 cm angebracht. Erhitzt man den Draht, indem man durch ihn einen elektrischen Strom schickt, auf helle Rotglut und schwächt dann den Strom, so sinkt die Temperatur des Drahtes. Bei Eintritt der Umwandlung tritt an den Enden des Drahtes, an denen die Wärmeableitung am größten ist, häufig das Aufleuchten zuerst ein, welches sich dann von den beiden Enden nach der Mitte hin bewegt. Anfangs ist die Grenze zwischen dem dunklen und hellrotglühenden Teile ziemlich scharf, so daß die Fortbewegung dieser Grenze gemessen werden kann, indem mit der Stoppuhr die Zeit bestimmt wird, in der diese Grenze 5 cm durchschreitet. Bei unseren Versuchen wurde der Draht mit etwa 25 Amp. angeheizt, dann wurde der Strom geschwächt und bei verschiedener Stromstärke, d. h. verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit der sich fortpflanzenden Grenze zwischen Hell- und Rotglut bestimmt.

Die Messungen in Fig. 16 beziehen sich auf einen Stahldraht von 1,2 mm Dicke, der 0,8% C und 0,4% Mn enthielt; sie sind im Wasserstoffstrom ausgeführt worden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit bei geringeren Stärken des geschwächten Stromes zwischen 0 und 6 Amp. beträgt im Mittel 0,85 cm/sek. Bei höheren Stromstärken des geschwächten Stromes sinkt die Umwandlungsgeschwindigkeit (U. G.) ganz erheblich. Es liegen hier dieselben Verhältnisse wie bei der Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) unterkühlter Schmelzen vor. Bekanntlich nimmt mit wachsender Unterkühlung die lineare K. G. zuerst zu, weil die freiwerdende Wärme die Fortpflanzung der Kristallisation behindert, indem sie die Temperatur

der Schmelze erhöht. Erst bei größeren Unterkühlungen wird das Temperaturgefälle an der Grenze so groß, daß die Kristallisation mit maximaler Geschwindigkeit sich fortpflanzen kann.[1]) Ganz

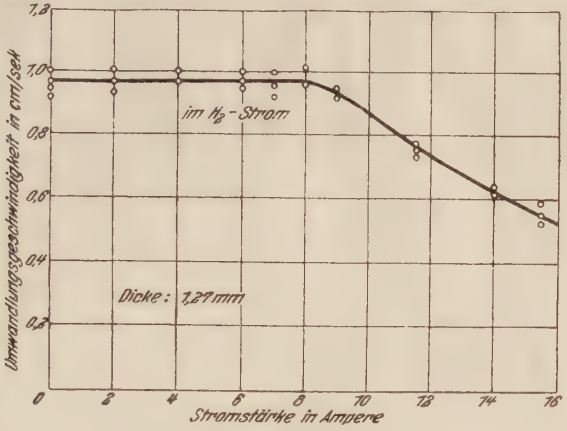

Fig. 16.
Umwandlungsgeschwindigkeit eines Stahldrahtes mit 0.8% C und 0,4% Mn.

ähnliche Verhältnisse finden sich bei der U. G. des γ-Eisenmischkristalles in den Perlit. Wenn dem Draht während der Umwandlung keine Wärme durch den elektrischen Strom zugeführt wird, so voll-

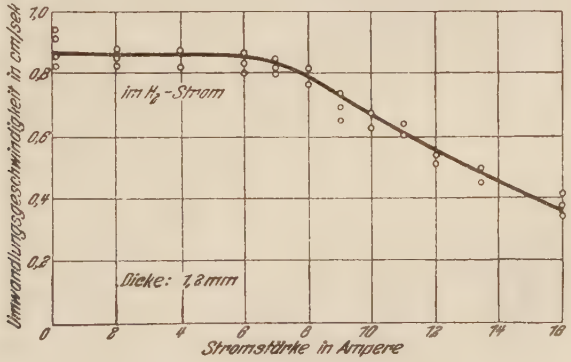

Fig. 17.
Wie Fig. 16. Stahldraht mit 0,7—0,8% C und 0,54% Mn.

zieht sich die Umwandlung mit der maximalen linearen Geschwindigkeit. Dasselbe gilt auch für geringe Wärmezufuhr durch den elektrischen Strom. Bei größeren Stromstärken wird mehr Wärme

[1]) G. Tammann, Aggregatzustände. 1. Aufl. (Leipzig. Leopold Voß 1922). S. 250.

frei und dadurch die Temperatur des Drahtes so hoch gehalten, daß die Umwandlungswärme nicht mehr schnell genug abfließen kann, wodurch eine Verzögerung der U. G. bewirkt wird.

Fig. 17 bezieht sich auf einen Draht von der Dicke 1,27 mm und der Zusammensetzung 0,7—0,8% C, 0,54% Mn. Die höchste U. G. beträgt etwa 0,96 cm/sek, ist also etwas größer als beim ersten Draht, obwohl der Mangangehalt dieses Drahtes ein wenig größer ist als beim ersten Draht.

Von der Firma Eicken, Hagen, wurden uns in dankenswerter Weise Drähte folgender Zusammensetzung zur Verfügung gestellt:

C %	Mn %	Si %	P %	S %
0,23	0,71	0,19	0,032	0,021
0,46	0,74	0,19	0,023	0,023
0,64	0,69	0,13	0,021	0,032
0,96	0,67	0,13	0,027	0,029

Bei dem Draht mit 0,64% C wurde die U. G. sowohl im Wasserstoffstrom als auch in Luft bei einem Druck von 10—15 mm Hg

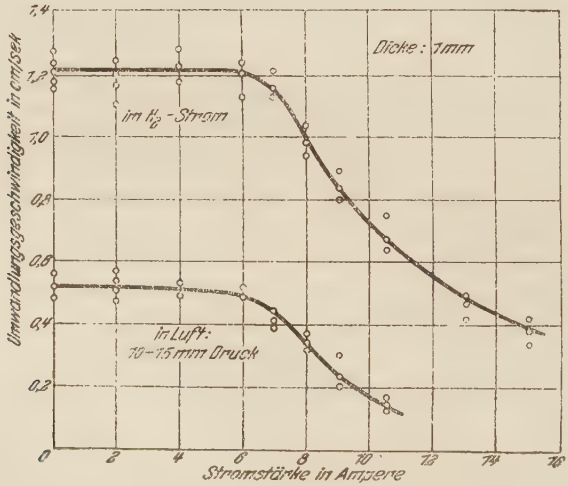

Fig. 18. Umwandlungsgeschwindigkeit eines Stahles mit 0,64% C in Wasserstoff und Luft.

gemessen. Fig. 18 gibt die erhaltenen Ergebnisse an. In der Luft bei vermindertem Druck war der Draht blau angelaufen. Die größte

U. G. betrug im Wasserstoffstrom 1,2 cm/sek und in der Luft 0,52 cm/sek. Bei diesem Draht konnte außerdem im Wasserstoffstrom deutlich das Aufleuchten des Drahtes bei der Ausscheidung von α-Eisen aus dem γ-Mischkristall beobachtet werden. Die lineare Geschwindigkeit dieser Reaktion ist ungefähr zwei- bis dreimal größer als die der ihr folgenden Perlitbildung. Auch beim Draht mit 0,46% C konnte die lineare Ausscheidungsgeschwindigkeit des α-Eisens aus dem γ-Mischkristall beobachtet werden. Sie hat auch hier etwa den angegebenen Betrag. Dagegen konnte bei diesem Draht und dem Draht mit 0,23% C die U. G. der Perlitbildung nicht beobachtet werden, denn diese Drähte erglühten bei dieser Umwandlung nicht an einzelnen Stellen, sondern gleichmäßig. Dasselbe wurde auch bei den Drähten von 1, 0,5, 0,25 mm Durchmesser und mit dem Kohlenstoffgehalt 0,96, 0,46 und 0.23% beobachtet.

Der Firma Westfälische Drahtindustrie, Hamm, verdanken wir die Überlassung von Drähten mit 0,9% C, 0.7% C und 0,5% C und mit einem durchschnittlichen Mangangehalt von 0,85%. Diese Drähte von der Dicke 1, 0,5 und 0,25 mm zeigten sowohl im Wasserstoffstrom als auch in Luft bei vermindertem Druck die Umwandlung nicht an einzelnen Stellen des Drahtes, sondern die Drähte erglühten gleichmäßig über die ganze Oberfläche.

Die lineare größte U. G. des γ-Eisenmischkristalls mit 0,92% C in Perlit beträgt im Mittel 550 mm je Minute und übertrifft die früher gemessenen U. G. des instabilen Benzophenons, Schmelzpunkt 25.2°, in die stabile Form, Schmelzpunkt 48,3°, von 60 mm je Minute [1]), ebenso die des instabilen Phtalids, Schmelzpunkt 65,8°, in die stabile Form, Schmelzpunkt 72,8°, von 15 mm je Minute.[2]) Auch gibt es hier nur wenige lineare größte K. G. unterkühlter Schmelzen, die des Butylphenols und Phosphors, welche größer sind als die perlitische U. G.

Bei der Umwandlung des γ-Eisenmischkristalls mit 0,92% C wachsen Nadeln von α-Eisen und Zementit in den γ-Mischkristall, und zwar eilen die des α-Eisens denen des Zementits etwas voran, wie bei der Kristallisation eines Eutektikums die Kristallfäden der Komponente mit größerer linearer K. G. In einem Korn des γ-Eisen-

[1]) G. Tammann. Aggregatzustände, 2. Aufl. (Leipzig, Leopold Voss 1923), S. 253.

[2]) A. H. B. Müller, *Z. phys. Chem.* **86** (1913), 177ff.

mischkristalls werden die Zementitnadeln einander parallel gerichtet sein. In verschiedenen zur Drahtachse verschieden orientierten Körnern wird ihre Richtung sich wahrscheinlich ändern, da eine Richtung im Korn des γ-Eisenmischkristalls durch die größte U. G. ausgezeichnet ist.

Die Unterkühlungsfähigkeit der Stahldrähte nimmt merkwürdigerweise mit abnehmendem Durchmesser ab. Die lineare U. G. scheint mit wachsendem Mangangehalt zuzunehmen. Sie hat folgende Werte:

C %	Mn %	Si %	Durchmesser mm	U. G. cm/sek
0,8	0,4	?	1,2	0,85
0,8	0,54	?	1,27	0,96
0,64	0,69	0,13	1,00	1,2

Doch sind die Gehalte an Silicium und anderen Beimengungen in den untersuchten Drähten nicht bestimmt worden. Die Bestimmung des Einflusses von Beimengungen auf die Geschwindigkeit der Perlitbildung wäre nicht ohne Bedeutung, sie stößt aber auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten bei ihrer Ausführung.

Von sehr großem Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit von Perlit ist es, ob dessen Bildung in einer Wasserstoffatmosphäre oder in Luft unter vermindertem Druck vor sich geht. Im ersten Falle wurde eine U. G. von 1,2 cm/sek, im zweiten Falle 0.52 cm/sek beobachtet. Ob der Wasserstoff beschleunigend wirkt oder kleine Mengen von Stickstoff oder Eisenoxydul verzögernd, muß dahingestellt bleiben. Erst eingehende, planmäßige Untersuchungen könnten über diese und andere berührte Fragen Antwort bringen. Jedenfalls ist zu ersehen, daß die experimentelle Beantwortung dieser Fragen möglich ist.

Zusammenfassung.

Bei der Abkühlung eines Stahldrahtes von höherer Temperatur tritt bei Durchschreiten des Umwandlungspunktes ein Aufleuchten infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme auf. Erfolgt das Aufleuchten zuerst an den Enden, so kann man die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit messen, indem man die Zeit mißt, in der das Aufleuchten eine bestimmte Strecke durchschreitet. Sie ist

in gewissen Grenzen unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit, um bei kleineren Werten derselben stark abzufallen; sie ist bei Abkühlung in Luft wesentlich kleiner als in Wasserstoff.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Gustav Siebel, am 12. Juni 1900 in Freudenberg, Prov. Westfalen, Kreis Siegen, als Sohn des Werkstättenvorstehers Albert Siebel, und bin evang. Konfession. Von Ostern 1911 besuchte ich das Realgymnasium in Betzdorf (Prov. Rheinland), das ich nach einer Unterbrechung von Juni bis Dezember 1918 infolge der Einberufung zum Heeresdienst im Herbst 1919 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich vom Zwischensemester 1920 dem Studium der Naturwissenschaften und insbesondere der Chemie.

Während meines Studiums habe ich an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten teilgenommen:

Windaus, Pohl, Hagen, Wiechert, Titius, Bertholet, Runge, Tammann, Oldenberg, Örtmann, Zsigmondy, Kötz, Coehn, Jander, Hilbert, Mügge und Vogel.

Ihnen allen spreche ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.